

<報文>マグネシウム及びリチウム熱還元法によるニッケル-ミッシュメタル合金の直接製造に関する研究

著者	板垣 乙未生, 李 自強, 安田 清隆, 氏家 速雄
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	48
号	1/2
ページ	30-37
発行年	1993-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/33831

マグネシウム及びリチウム熱還元法によるニッケル-ミッシュメタル合金の直接製造に関する研究

板垣 乙未生*, 李 自 強**, 安田 清隆***, 氏家 速雄*

Magnesiothermic and Lithiothermic Reductions of Mischmetal Oxide and Formation of Ni-Rm Alloys.
By Kimio ITAGAKI, Ziqiang LI, Kiyotaka YASUDA and Hayao UJIIE

Aiming at the development of a less energy-consumptive process for producing hydrogen storage materials, an experimental study was carried out on the direct production of Ni-Rm (Rm: mixture of La, Ce, Pr, Nd) alloys from the mischmetal oxide by the reduction-diffusion (R-D) method. In the R-D process, a mischmetal oxide was reduced by metallic magnesium or lithium at temperatures of 1273, 1323 and 1373 K in the presence of nickel particles (size: -100, +200 mesh) and the reduced mischmetal elements directly formed Ni-Rm alloys.

An optical microscopic observation and an EPMA analysis of the reacted nickel particles after the magnesiothermic reduction revealed that some Ni-Rm-Mg ternary alloy phases and Ni_2Mg were formed from outside to inside the particles, and that the Ni_2Mg layer was always sandwiched between a Ni-Rm-Mg ternary alloy layer and the unreacted nickel core. These observations suggest that a reaction of the diffused mischmetal elements with Ni_2Mg to form the Ni-Rm-Mg ternary alloy occurred. Volume fractions of the unreacted nickel core were found to decrease with the reaction time, and the core disappeared in 120, 60 and 45 minutes at 1273, 1323 and 1373 K, respectively.

A Ni-Rm binary alloy with an atomic ratio, Rm/Ni, of less than 1/5 was obtained by the lithiothermic reduction, which was formed in a bulk phase (liquid lithium) by a reaction of nickel dissolved in the bulk with the mischmetal elements. (Received November 16, 1992)

Keywords: reduction diffusion method, direct alloy production, nickel-mischmetal alloy, hydrogen storage material, magnesiothermic reduction, lithiothermic reduction, mischmetal oxide.

1. 緒 言

カルシウムを還元剤として用いたカルシウム熱還元法（還元拡散法（R-D法）とも呼称される）により、混合希土酸化物（ Rm_2O_3 ）からニッケル-ミッシュメタル合金（ Ni_5Rm ）粉末が直接的に作製できることを別報¹⁾で述べた。また、この方法により作製された合金粉末が、水素吸蔵材料に適した水素吸・脱蔵特性を有することも明らかにされた²⁾。

本方法を用いることにより、希土原料からの純粋希土の製造→ニッケルと希土との混合・溶融→合金の凝固・粉体化、という従来のニッケル-希土系化合物粉末の製造プロセス（溶製法）に対比して、生産コストを大幅に低減することが期待できる。また、カルシウムに比べて低コストのマグネシウムやリチウムスクラップなどを還元剤として用いることが出来れば、操業上の利点は一層大きくなる。希土酸化物に対するマグネシウムおよびリチウムの還元力は、カルシウムに比べてかなり弱い、これらを還元剤として用いた場合、ニッケルの高濃度側のニッケル-希土

素材工学研究所報告 第2002号 資源・素材学会平成4年度春季大会にて一部発表

* 東北大学素材工学研究所

** 中国科学院化工冶金研究所（元 東北大学選鉱製錬研究所客員研究員）

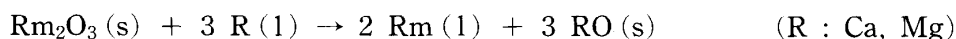
*** 三井金属鉱業（株）電池材料研究所（元 東北大学選鉱製錬研究所受託研究員）

合金を直接製造する可能性があることが、著者らの熱力学的な検討³⁾により指摘された。そこで本研究では、マグネシウム及びリチウム熱還元法によるニッケル-ミッシュメタル合金の直接製造実験を試みた。

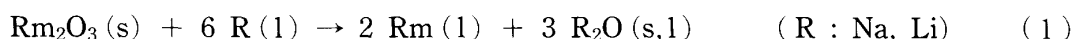
2. 還元拡散反応の考え方

本研究の理解を助けるため、還元拡散反応による合金化合物の生成機構について想定される全体像を、小川による解説⁴⁾を参考にしてまず述べてみたい。

ある定められた量比で配合された微粉末状のミッシュメタル酸化物（主としてランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd) の混合酸化物)、ニッケル粒子、金属還元剤 (R) の小片とから成る圧縮されたペレットを、不活性ガス雰囲気中にて還元剤の融点以上の温度に加熱保持した場合、次の段階を経て合金化が進行すると考えられる。まず、第一に、次式の還元反応が起こるものと予測される。



ないしは、



次の段階として、(1)式の反応で生じた希土成分とそれに隣接するニッケル粒子との反応が考えられる。ニッケル粒子側への希土成分の移行媒体として未反応の原料酸化物や生成 RO (R₂O) なども考えられるが、濡れ性、流動性が大きく、しかも希土成分との相互溶解度⁵⁾の小さい金属還元剤の融体が移行媒体として重要な役割を果たすものと考えられている。媒体を介して移行した希土成分は、ニッケル粒子の界面で Ni-Rm 系の合金を生成する。Fig.1(a) 及び Fig.1(b) に、それぞれ、ミッシュメタルの主要成分である La および Ce と Ni との 2 元系合金の状態図⁶⁾を示したが、ニッケルとミッシュメタルとの多元系合金の相関係もこれらの図に示したものに類似している⁶⁾。水素吸蔵合金として製造目的とされる Ni₅Rm 化合物が金属ニッケル相に隣接して存在するが、1373K に満たない温度域では、この他に、Ni₄Rm, Ni₃Rm, Ni₂Rm などの化合物も存在しており、この温度域における還元拡散反応の途中段階では、未反応のニッケル層を中核として、その外側に、Ni₅Rm, Ni₄Rm, Ni₃Rm, Ni₂Rm などの化合物が順次層をなして形成されることが予測される。これらの化合物層中へのニッケル及び希土成分の相互拡散によって化合物の生成が促進されるが、原料の配合比 (Rm/Ni) を 1/5 とした場合には Ni₅Rm 以外の化合物層は漸次消滅し、反応が完結した段階では Ni₅Rm 層だけとなることが期待される。

Ni-Ca, Ni-Mg, Ni-Li 各 2 元系合金の状態図⁵⁾をそれぞれ Fig.2(a), Fig.2(b), Fig.2(c) に示したが、Ni-Ca 系, Ni-Mg 系ではそれぞれ Ni₅Ca, Ni₂Mg などの融点のかなり高

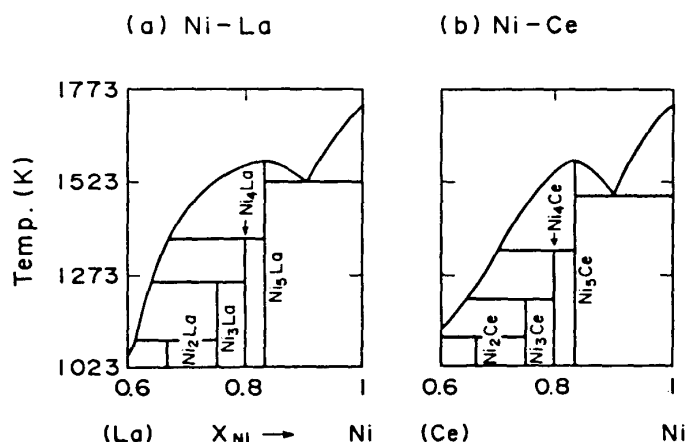


Fig. 1 Phase diagrams⁶⁾ of (a) the Ni-La system and (b) the Ni-Ce system.

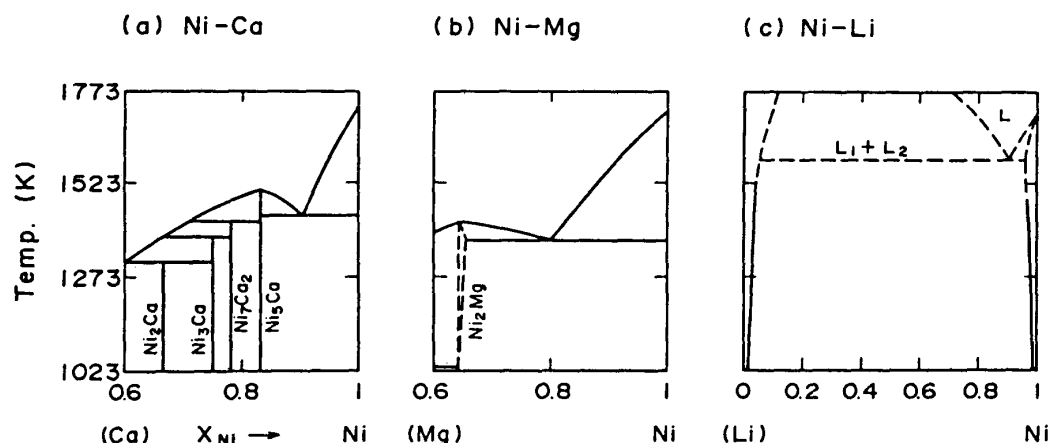


Fig. 2 Phase diagrams⁵⁾ of (a) the Ni-Ca system, (b) the Ni-Mg system and (c) Ni-Li system.

い化合物が形成されるのに対して, Ni-Li 系では, 化合物は形成せずにかかなり広い 2 液相領域が存在している. このような状態図の挙動から, 還元剤として Ca や Mg を用いた場合には, それらの一部がニッケルと反応し, Ni_5Ca や Ni_2Mg などの化合物層が Ni-Rm 系の化合物層と共に形成されることが予測される. なお, 実験結果の項で後述するように, Ni_5Ca や Ni_2Mg の生成は Ni-Rm 系化合物の生成反応に顕著な影響を及ぼしている. 一方, 還元剤として Li を用いた場合には, ニッケル粒子の界面に Ni-Li 系の化合物が形成されないため, 熔融 Li 中にニッケルがかなり溶解する現象が観察されている.

3. マグネシウムによる混合希土酸化物の還元拡散実験

3. 1 実験方法

用いたミッシュメタル酸化物は粒度 325 メッシュ以下の微粉末で, その成分組成を Table 1 に示した. ニッケルは粒度 -100, +200 メッシュの球形状で, $100\ \mu\text{m}$ 前後の直径を有したものが多く, 還元剤として用いられた金属マグネシウムは 2 mm 四方程度に切り刻まれた細片状で, 定められた量比で配合されたミッシュメタル酸化物原料およびニッケル粉末と共に混合する. この混合試料を $400\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧して直径 12 mm, 厚さ約 8 mm のペレットを作製し, これを内径 19 mm, 高さ 45 mm の MgO 製試料用つぼに入れ, 内径 28 mm の一端封じの不透明石英製反応管中にセットする. この反応管を, アルゴンガスで十分置換した後, あらかじめ実験温度に昇温させた電気炉中に装入する. 装入後, 試料温度が安定するまでに約 10 分を要した. 一定時間経過後, 炉から反応管を取り出して試料を冷却し, 光学顕微鏡による組織観察, EPMA 分析, 画像処理解析などを行った.

Table 1 Compositions of mischmetal oxide (mass %).

La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	REO total
44.03	5.76	11.41	38.60	0.13	98.79

3. 2 反応粒子の組織と EPMA 分析

配合試料中のマグネシウム量を理論当量（ミッシュメタル酸化物を還元してミッシュメタルを得るのに必要とされる理論マグネシウム量）の2倍とし， Rm/Ni は1/5とした条件で1273Kにて60分間保持して反応させたペレット断面の光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示した．写真の黒地の部分（A）は，還元反応の生成物である MgO と未反応の残存金属マグネシウムとから成るバルク相を表している．反応ニッケル粒子（B）は，細かい網目状の組織（C）によって連結されて反応試料中に存在している．反応粒子断面の SEM 写真を Photo. 2 に示した．粒子内は5つ

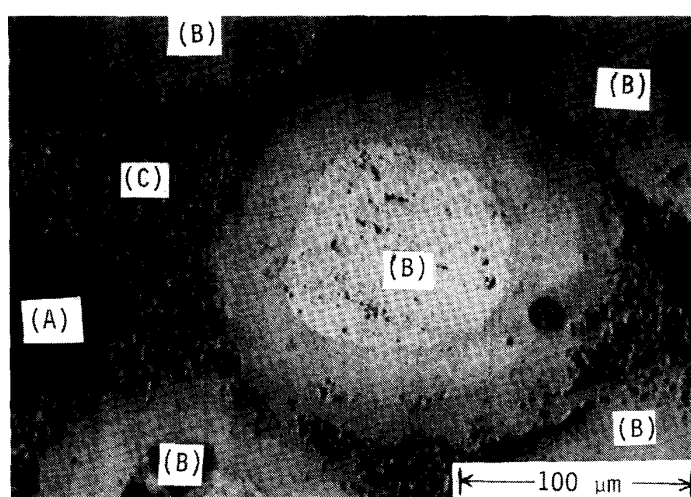


Photo. 1 Microphotograph of a cross section of the sample obtained by magnesiothermic reduction with 2.0 equivalents Mg for 60 min at 1273K and $Rm/Ni = 1/5$ (A:bulk phase B: reacted particle C: reticulate product).

の層から成っており，中心部（A）が未反応のニッケル層，その周辺のやや黒味がかった部分（B）が $Ni_{0.67}Mg_{0.33}$ なる組成を有する Ni-Mg 2 元系合金（ Ni_2Mg 化合物に相当する），さらにその外側（C）

が Ni-Rm-Mg 3 元系合金（ $Ni_{0.76}Rm_{0.07}Mg_{0.17}$ ）層，

続いて，これとは異なる組成を有する Ni-Rm-Mg 3 元系合金（ $Ni_{0.76}Rm_{0.16}Mg_{0.08}$ ）層（D），最外殻が粒子系外のバルク中に張り出た細かい網目状の組織（E）である．この組織は， $Ni_{0.68}Rm_{0.16}Mg_{0.16}$ なる組成を有する Ni-Rm-Mg 3 元系合金であることが，EPMA による組成分析により明かとなった．反応時間や反応温度を変えた場合でも，反応粒子内の相関係は Photo. 2 に示したものと基本的に同一であるが，ニッケル層が消滅して還元拡散反応が終結する段階では，これらの Ni-Rm-Mg 3 元系合金の他に，Ni-Rm 2 元系合金（ Ni_5Rm なる化合物組成に近い）の存在が僅かに認められた．

同様な条件において，金属カルシウムを還元剤として用いた還元拡散実験¹¹ で得られた粒子断面の光学顕微鏡写真を Photo. 3 に示したが， Ni_5Rm や Ni_4Rm などの Ni-Rm 2 元系化合物層が生じており，Ni-Rm-Ca 系の 3 元系合金は存在しないことが特徴的である．また，粒子最外殻には，マグネシウム還元の場合に見られた細かい網目状の組織が存在していない．さらに，マグネシウム還元とカルシウム還元に共通して，粒子中心部の未反応のニッケル層のすぐ外側には

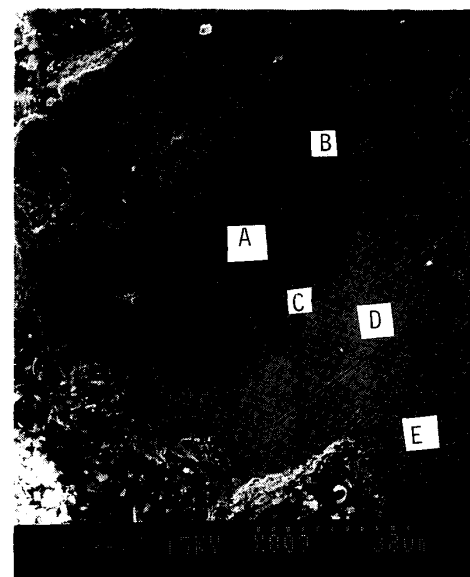


Photo. 2 SEM image of a section of the particle obtained by magnesiothermic reduction with 2.0 equivalents Mg for 60 min at 1273K and $Rm/Ni = 1/5$.

A: unreacted nickel core

B: $Ni_{0.67}Mg_{0.33}$

C: $Ni_{0.76}Rm_{0.07}Mg_{0.17}$

D: $Ni_{0.76}Rm_{0.16}Mg_{0.08}$

E: $Ni_{0.68}Rm_{0.16}Mg_{0.16}$

Ni_2Mg ないしは Ni_5Ca 化合物層が常に存在し、反応時間とともに粒子中心部に押しやられて行くことが特徴的である。

以上の観察ならびにカルシウム熱還元法による実験結果¹⁾より、Ni-Rm-Mg 3元系合金の生成機構としては以下のようなものが推察される。

- (ア) 反応初期段階：試料温度が指示設定温度に到達する以前の反応初期段階において、 $2\text{Ni}(\text{s}) + \text{Mg}(\text{l}) = \text{Ni}_2\text{Mg}(\text{s})$ なる Ni_2Mg の生成反応がニッケル粒子とその周囲のバルク相との界面で優先的に進行する。この反応は、Mg の融体化温度域 (921 K 以上) において急速に進むものと考えられる。

Ni_2Mg 化合物の生成反応と共に、バルク相 (溶融 Mg) 中へのニッケル粒子の溶解も一部進行する。

- (イ) 置換反応の開始段階：(1) 式の還元反応により生成されたミッシュメタルの成分金属がニッケル粒子外殻の Ni_2Mg 層界面に到達し、次式で表される置換反応が生じる。



(2) 式の反応により生じた Mg は、 Ni_2Mg 層の内側の未反応ニッケル核との界面において次式反応により Ni_2Mg を生成する。



- (ウ) 置換反応の進行段階：(2) 式の置換反応と (3) 式の Ni_2Mg の生成反応が進行し、ニッケル粒子の合金化が以下のステップで行われる。①粒子周辺のバルク相中から粒子外殻およびその内側の Ni-Rm-Mg 3元系合金層中への希土成分の拡散、② Ni-Rm-Mg 合金 / Ni_2Mg 界面における (2) 式反応の進行、③ (2) 式の反応により生成した Mg の Ni_2Mg 層中への拡散、④ Ni_2Mg / Ni 界面における (3) 式反応の進行。

以上要するに、Ni-Rm-Mg 3元系合金は、 $a \text{Ni} + b \text{Rm} + c \text{Mg} = \text{Ni}_a \text{Rm}_b \text{Mg}_c$ のような Ni と Rm, Mg との間の直接的な合金化反応によって生成されるのではなく、 Ni_2Mg と希土成分との (2) 式で示される置換反応に基づいて生成されると推察したものである。

なお、Photo. 1 および Photo. 2 において、粒子外殻の周辺に見られる細かい網目状の組織は、反応の初期段階においてバルク相 (溶融 Mg) 中に溶解した Ni が (1) 式反応により生成された希土成分と結びついて Ni-Rm-Mg 3元系合金を形成し、これがバルク相から晶出してできたものと考えられる。

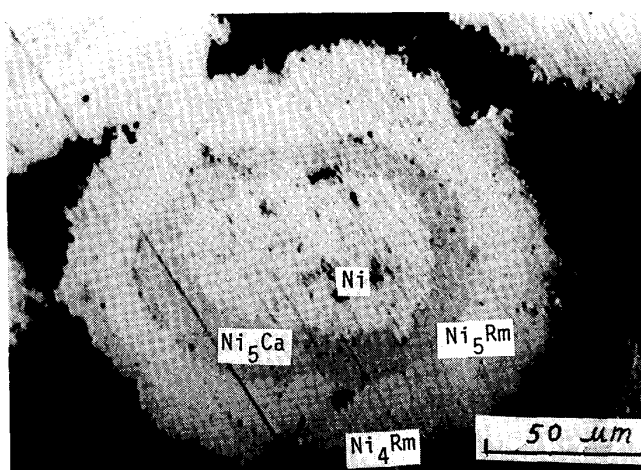


Photo. 3 Microphotograph of a section of the sample obtained by calciothermic reduction with 2.0 equivalents Ca for 35 min at 1273K and Rm/Ni = 1/5.

3. 3 ニッケルの体積分率の時間変化

反応ペレット断面の光学顕微鏡写真の中から 200 μm 前後の直径（反応前のニッケル粒子の粒度分布において上限領域の粒子直径）を有する反応ニッケル粒子を約30個選び出し、次式で表されるニッケル層の体積分率（ α ）の平均値を球形近似法により求めた。

$$\alpha = 1 - V/V_0 = 1 - (r/r_0)^3 \quad (4)$$

ここで V_0 , r_0 および V , r は、それぞれ、ニッケル層の初期体積、半径および反応時間 t における体積、半径を表している。

理論当量の2倍の Mg を用い、配合試料中の Rm/Ni 比を1/5とした条件で1223, 1273, 1323, 1373Kにおいて還元拡散させた場合の α と時間の関係を Fig.3 に示した。 α は、反応時間と共に、また、反応時間一定の場合、温度と共に増大するが、1373Kの場合でも、未反応ニッケル層が消滅して反応が完結するまでに50分程度の時間を要している。カルシウム熱還元法の場合には同一条件で15分以内で反応が完結しており¹⁾、マグネシウム熱還元法に比べると反応はかなり速い。

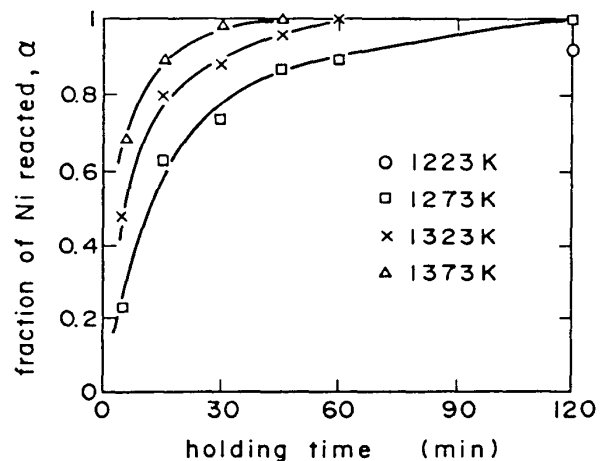


Fig. 3 Volume fractions of unreacted nickel core in particles with about 200 μm , which were obtained by magnesiothermic reduction with 2.0 equivalents Mg at 1223, 1273, 1323 and 1373K and Rm/Ni = 1/5.

4. リチウムによる混合希土氧化物の還元拡散実験

4. 1 実験方法

実験装置および方法は上記したものと同じである。

4. 2 実験結果並びに考察

調合試料中の Rm/Ni 比を1/5とした条件で、理論当量の2倍の Li を用いて1273Kの温度で2時間還元拡散した試料断面の光学顕微鏡写真を Photo. 4 に示した。写真の黒地の部分は Li と Li_2O とから成るバルク相である。蜂の巣状の組織に囲まれたほぼ球状の組織は未反応のニッケル粒子であり、反応2時間を経過してもかなり大きな形状に留まっているので、Ca や Mg を還元剤として用いた場合に比べてニッケルの消失速度がかなり遅いことが判る。試料の EPMA 分析の結果、蜂の巣状の組織は Rm と Ni とから成る合金層であり、Rm/Ni 比

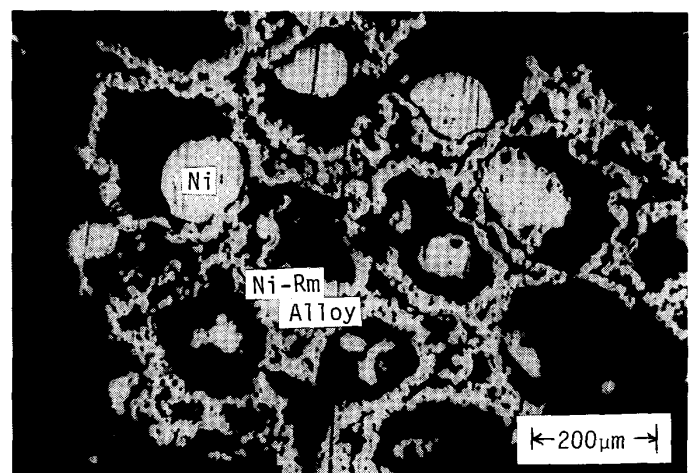


Photo. 4 Microphotograph of a section of the sample obtained by lithiothermic reduction with 2.0 equivalents Li for 120 min at 1273K and Rm/Ni = 1/5.

が1/5以下の Rm の希薄合金であることが判った. IMA 分析の結果, この中には Li が含まれていないことが判明した.

熱力学の計算結果³⁾によれば, 還元剤として Li を用いた場合, 塩化物系およびフッ化物系の希土原料からあらゆる濃度のニッケル-希土合金を直接製造する可能性があるが, 酸化物系の希土原料からは低希土濃度のニッケル合金しか得られない. 本実験結果は, この熱力学計算による予測を裏付けるものとなっている.

Photo. 2, Photo. 3, Photo. 4を対比すると, Li による還元試料の様態が Mg や Ca による還元拡散で得られたものと全く異なることが特徴的である. この相違の原因は以下のものであらうと推察される. まず Fig.2 (c) で示した Ni-Li 系の状態図を見ると, 金属間化合物が形成されないことが判る. 一方, Fig.2 (a), Fig.2 (b) に示されるように, Ni-Ca 系, Ni-Mg 系では, それぞれ Ni_5Ca , Ni_2Mg などの化合物を形成する. 本実験温度の1273Kにおいて, Li は融体になっており, 試料ペレットを浸透してその一部が還元剤として酸化希土と反応し, 他は Ni 粒子と接触して Ni を少しずつ溶解する. Ni 粒子の外周辺が丸みを帯びていることがこの種の溶解反応の存在を示唆している. 粒子系外の Li 中に溶解した Ni 成分は粒子の外側方向に拡散し, 粒子からある程度離れた場所で Li 中に溶解した Rm と反応して, Ni-Rm 系の固体合金を晶出する (蜂の巣状の組織の形成). この蜂の巣状組織は反応時間とともに成長肥大し, 一方, ニッケル粒子径は減少する. 5時間反応させた試料では未反応ニッケルがほぼ消滅していることが観察された. このような合金生成機構は, 上述したマグネシウム熱還元法やカルシウム熱還元法¹⁾に

おける合金生成機構とは著しく異なっている.

5. 合金の水素吸蔵特性

マグネシウム熱還元法により作製された Ni-Rm-Mg 3 元系合金の PCT 特性(水素圧-水素濃度-温度の関係)を, ジーベルト装置を用い, 二次電池用の負極活物質としての利用を考慮して298Kの室温において調べた. ジーベルト装置の詳細は別報²⁾で述べられている.

理論当量の1.5倍の Mg を用い, 調合試料中の Rm/Ni 比を1/5とした条件で1273Kにて反応を完結させた反応粒子 (Ni-Rm-Mg 3 元系合金) の平衡水素圧と合金中の水素濃度 n_H (合金中の金属元素 (Ni, Rm, Mg) 1 つ当りの水素原子数) との関係を図.4 に示した. $-\circ-$ は吸蔵過程, $-\bullet-$ は脱蔵過程の関係を表しているが, いずれの場合にも n_H が0.5を越えると水素圧は急激に増大し, 合金は水素を吸蔵し難くなる. カルシウム熱

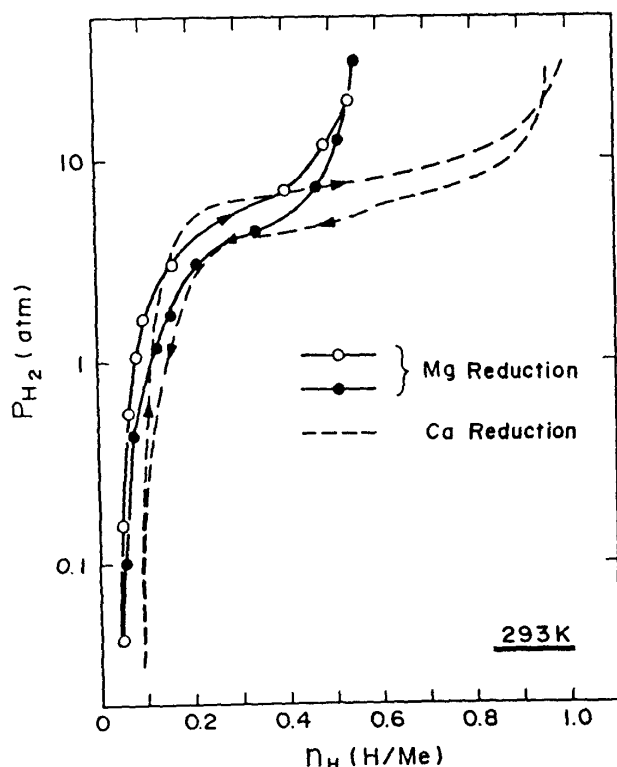


Fig. 4 PCT diagram at 293 K for a Ni-Rm-Mg ternary alloy, produced by magnesiothermic reduction with 1.5 equivalents Mg at 1273 K and Rm/Ni = 1/5, and for a Ni_5Rm compound produced by calciothermic reduction in the same condition (broken lines).

還元法により同一の条件で作製された Ni_5Rm 化合物粒子の PCT 関係²⁾ を Fig.4 に破線で併示したが、プラトー領域が $n_{\text{H}} = 1$ 近くの高水素濃度まで広がっており、プラトー圧も10気圧以下なので、カルシウム熱還元法で作製された Ni_5Rm 化合物粒子はニッケル-水素系の二次電池材料に適した特性を有するものと考えられている²⁾。このように、マグネシウム熱還元法により作られた Ni-Rm-Mg 3 元系合金の PCT 特性は Ni_5Rm 化合物に比べてかなり劣る。しかし、 Ni_5Rm の場合²⁾ と同様に、水素の吸収速度は、室温においてもかなり大きく、活性化処理（室温における水素吸収を速めるために、400 K 程度の温度で水素の吸収・脱着を数回繰り返す操作）は必要とされないものと考えられる。

5. 結 言

本研究結果は以下のように要約される。

- (1) マグネシウム熱還元法により、混合希土酸化物 (Rm_2O_3) 原料から Ni-Rm-Mg 3 元系合金を1273 K 程度の比較的低温で直接製造できる。合金化の速度はカルシウム熱還元法の場合に比べて小さいが、反応粒子の様態は、カルシウム熱還元法の場合とかなり良く類似している。すなわち、反応粒子の形状は、反応がほぼトポケミカルに進行するので、反応以前のニッケル粒子の形状に類似している。また、未反応ニッケル層に隣接して Ni_2Mg 化合物層が常に存在し、これが、 Ni-Rm-Mg 合金の生成反応に関与しているものと考えられる。合金の生成機構としては、 $a \text{ Ni} + b \text{ Rm} + c \text{ Mg} = \text{Ni}_a\text{Rm}_b\text{Mg}_c$ なる Ni , Rm , Mg 間における直接反応ではなく、 $a \text{ Ni}_2\text{Mg} + b \text{ Rm} = (\text{Ni-Rm-Mg 3 元系合金}) + \text{Mg}$ なる置換反応により進行するものと考えられる。
- (2) リチウム熱還元法により、混合希土酸化物原料から Ni-Rm 系の合金を1273 K 程度の温度で直接製造することができる。得られた合金の Rm/Ni 比は水素吸蔵合金として目的とされる1/5よりもかなり小さい。また、合金化の速度は、マグネシウム熱還元法の場合よりかなり遅い。合金相の様態は、マグネシウムないしはカルシウム熱還元法の場合とは著しく異った蜂の巣状の組織となっており、これは、バルク（溶融 Li ）中からの固体合金の晶出に起因するものと考えられる。
- (3) マグネシウム熱還元法により作られた Ni-Rm-Mg 3 元系合金の293 Kにおける最大水素吸収濃度は $n_{\text{H}} = 0.5 (\text{H/metal})$ 程度であり、カルシウム熱還元法により作られた Ni_5Rm 化合物の $n_{\text{H}} = 1$ には及ばない。

文 献

- 1) 李 自 強；安田清隆；板垣乙未生：資源・素材学会誌，**108** (1992)，33.
- 2) 安田清隆；李 自 強；板垣乙未生：資源・素材学会誌，**108** (1992)，103.
- 3) Kim, D.; Qi, G.; Itagaki, K. : Metallurgical Review of MMIJ, **8**, No.2 (1992), 127.
- 4) 小川 修：資源・素材学会誌，**106** (1990)，773.
- 5) Massalski, T.B. : *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM, (1986)
- 6) Qi, G. ; Li, Z.; Itagaki, K. ; Yazawa, A. : Materials Trans., JIM, **30** (1989), 583.